

DOCKET NO.: 218059 US

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Tadayuki FUJIWARA, et al.  
SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION  
FILED: HERewith  
INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP00/04623  
INTERNATIONAL FILING DATE: July 11, 2000  
FOR: CHEMICALLY AMPLIFIED RESIST COMPOSITION

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

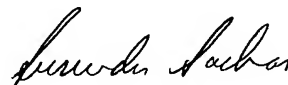
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Japan	11-198160	12 July 1999
Japan	11-199098	13 July 1999
Japan	11-199099	13 July 1999
Japan	11-230059	16 August 1999

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP00/04623. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423



**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 1/97)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

10/030430 08:08:00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 18 AUG 2000

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

JP00/4623

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 7月12日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第198160号

出 願 人

Applicant (s):

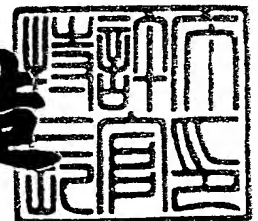
三菱レイヨン株式会社

PRIORITY  
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 7月28日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3059276

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 P110402000  
 【提出日】 平成11年 7月12日  
 【あて先】 特許庁長官 殿  
 【国際特許分類】 G03F 7/004  
 【発明者】

---

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社  
 中央技術研究所内

【氏名】 藤原 匡之

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社  
 中央技術研究所内

【氏名】 脇阪 幸也

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社  
 中央技術研究所内

【氏名】 遠山 昌之

【特許出願人】

【識別番号】 000006035

【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

【代表者】 田口 栄一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010054

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

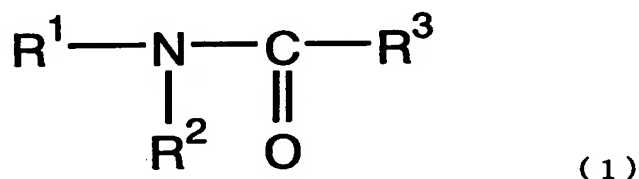
【書類名】 明細書

【発明の名称】 化学増幅型レジスト組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂、光酸発生剤および式（1）で表わされるアミド化合物を含む化学増幅型レジスト組成物。

【化1】



（ $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は、水素または炭素数1から30のアルキル基を示す。また、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ の少なくとも2つは結合して環状骨格を形成してもよい。）

【請求項2】 前記の式（1）において、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ の少なくとも一方が炭素数3から30の環状アルキル基である請求項1記載の化学増幅型レジスト組成物。

【請求項3】 酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂が、脂環式骨格を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体単位およびラクトン骨格を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を含む重合体であることを特徴とする請求項1または2記載の化学増幅型レジスト組成物。

【請求項4】 脂環式骨格を有する単量体単位が、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレートおよびこれらの脂環式環上に置換基を有する誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項3記載の化学増幅型レジスト組成物。

【請求項5】 ラクトン骨格を有する単量体単位が、 $\delta$ -バレロラクトン環を有する（メタ）アクリレート、 $\gamma$ -ブチロラクトン環を有する（メタ）アクリレート、およびこれらの単量体のラクトン環上に置換基を有する誘導体からなる

群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項3または4記載の化学増幅型レジスト組成物。

【請求項6】 アルゴンフッ素エキシマレーザーを光源とする波長193 nmの光を用いて、マスク上のライン/スペース=1/1パターンをベアシリコン上に形成した膜厚0.5ミクロンのレジストに、 $5\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下の露光量で1/4に縮小投影露光し、120℃で60秒間加熱処理を行い、25℃の2.38重量%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で60秒間現像した場合の限界解像度が0.12ミクロン以下である化学増幅型レジスト組成物。

【請求項7】 アルゴンフッ素エキシマレーザーを光源とする波長193 nmの光を用いて、マスク上のライン/スペース=1/1パターンをベアシリコン上に形成した膜厚0.5ミクロンのレジストに、 $5\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下の露光量で1/4に縮小投影露光し、120℃で60秒間加熱処理を行い、25℃の2.38重量%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で60秒間現像した場合の0.12ミクロンのパターンにおいて、レジスト上面と下面との線幅の差が10%以内である化学増幅型レジスト組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、化学増幅型レジスト組成物に関し、特にエキシマレーザーあるいは電子線を使用する微細加工に好適な化学増幅型レジスト組成物に関する。

【0002】

#### 【従来の技術】

近年、半導体素子あるいは液晶素子の製造における微細加工の分野においてはリソグラフィ技術の進歩により急速に微細化が進んでいる。その微細化の手法としては一般に露光光源の短波長化が用いられており、用いられる光源としては、具体的には従来のg線、i線に代表される紫外線からDUVへ変化してきている。現在では、KrFエキシマレーザー(248 nm)リソグラフィ技術が市場に導入され、更に短波長化を図ったArFエキシマレーザー(193 nm)リソグラフィ技術が導入されようとしている。更に波長の短い光源としては、F

<sup>2</sup>エキシマレーザー (157 nm)、あるいは、X線、電子線等も精力的に研究されている。

## 【0003】

このような短波長の光源に対する高解像度のレジストとして、インターナショナル・ビジネス・マシーン (IBM) 社より「化学増幅型レジスト」が提唱され、現在、この化学増幅型レジストの改良および開発が精力的に進められている。

## 【0004】

光源の短波長化によりレジストに使用される樹脂もその構造変化を余儀なくされている。KrFエキシマレーザーリソグラフィーにおいては、248 nmに対して透明性の高いポリヒドロキシスチレンやその水酸基を酸解離性の溶解抑制基で保護したものが用いられているが、ArFエキシマレーザーリソグラフィーにおいては、これらの樹脂は193 nmにおいては透明性が不十分でほとんど使用不可能であるため、193 nmにおいて透明なアクリル系樹脂あるいはシクロオレフィン系樹脂が注目されている。アクリル系樹脂としては、特開平4-39665号公報、特開平10-207069号公報等が挙げられ、シクロオレフィン系樹脂については特開平10-153864号公報等が挙げられる。

## 【0005】

しかし、未だ性能的に不十分であり、より高い解像度、良好なレジスト形状が求められている。解像度低下、レジスト形状不良の原因としては空気中の塩基性物質あるいは基板から侵入する塩基性物質による酸の失活等が挙げられる。このような問題点を解決する手法として、例えばKrFエキシマレーザーリソグラフィーにおいて塩基性化合物を添加する方法 (特開平9-179300号公報) 等が知られている。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、より高性能なレジストが工業的に求められているのが現状である。よって、本発明の課題は、DUVエキシマレーザーリソグラフィーあるいは電子線リソグラフィーに用いた場合に、高い感度および解像度で良好なレジスト形状が得られる化学増幅型レジスト組成物を提供することにある。

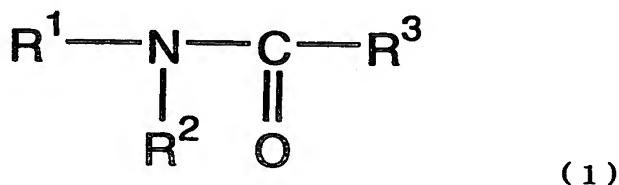
【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂、光酸発生剤および式（1）で表わされるアミド化合物を含む化学増幅型レジスト組成物である。

【0008】

【化2】



（ $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は、水素または炭素数1から30のアルキル基を示す。また、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ の少なくとも2つは結合して環状骨格を形成してもよい。）

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明は、式（1）で表わされる特定のアミド化合物を用いることが特徴である。上述したように化学増幅型レジストに塩基性化合物を添加することは公知であり、このような塩基性化合物は、光照射によって光酸発生剤から発生した酸をクエンチすると思われることから、俗にクエンチャーと呼ばれている。

【0010】

クエンチャーの作用機構は明らかではないが、レジスト系内に酸塩基平衡を形成し、酸濃度が低下した部分へ新たに酸を補給する説等がある。しかしながら、樹脂との相溶性や拡散等の要因も含まれるため、実際の作用機構はかなり複雑なものと推察される。

【0011】

このクエンチャーをレジストに添加することにより、表面難溶化層の形成が抑えられ、解像度が向上する、あるいはPED安定性が向上する等の効果が知られている。しかし、本願発明者らが鋭意検討した結果、式（1）で表わされる特定



のアミド化合物を添加することにより、解像度が大幅に向上し、レジスト形状が非常に良好となることが見出された。

#### 【0012】

本発明に使用されるアミド化合物は、前記の式(1)で表わされるものであれば特に限定されないが、式(1)の $R^1$ あるいは $R^2$ が、炭素数3から30の環状アルキル基であるものが特に解像度が高く、レジスト形状が良好であるので好ましい。

#### 【0013】

式(1)のアミド化合物としては、具体的には、N-シクロヘキシルホルムアミド、N-シクロヘキシルアセトアミド、N-シクロヘキシル-2-ピロリジノン、N-シクロヘキシル- $\delta$ -バレロラクタム、N-シクロヘキシル- $\epsilon$ -カプロラクタム、N-イソボルニルホルムアミド、N-イソボルニルアセトアミド、N-イソボルニル-2-ピロリジノン、N-イソボルニル- $\delta$ -バレロラクタム、N-イソボルニル- $\epsilon$ -カプロラクタム、N-アダマンチルホルムアミド、N-アダマンチルアセトアミド、N-アダマンチル-2-ピロリジノン、N-アダマンチル- $\delta$ -バレロラクタム、N-アダマンチル- $\epsilon$ -カプロラクタム、N-トリシクロデカニルホルムアミド、N-トリシクロデカニルアセトアミド、N-トリシクロデカニル-2-ピロリジノン、N-トリシクロデカニル- $\delta$ -バレロラクタム、N-トリシクロデカニル- $\epsilon$ -カプロラクタム、N-ジシクロペンタジエニルホルムアミド、N-ジシクロペンタジエニルアセトアミド、N-ジシクロペンタジエニル-2-ピロリジノン、N-ジシクロペンタジエニル- $\delta$ -バレロラクタム、N-ジシクロペンタジエニル- $\epsilon$ -カプロラクタム等が挙げられる。

#### 【0014】

本発明において、式(1)で表わされるアミド化合物は単独または2種以上を混合して使用することができる。式(1)で表わされるアミド化合物の含有量はアミド化合物の種類により異なるので一概に言えないが、通常、光酸発生剤1モルに対して0.01~10モルであり、好ましくは0.05~1モルである。通常の含有量の領域において、式(1)で表わされるアミド化合物の含有量が多い

ほどレジスト形状が良くなり、少ないほどレジストとしての感度や露光部の現像性が向上する傾向にある。

## 【0015】

次に本発明の化学増幅型レジスト中に含まれる酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂（以下、単に樹脂という）について説明する。この樹脂は、酸によりアルカリ水溶液に可溶となる性質を持つものであれば特に限定はなく、化学増幅型レジスト組成物用の樹脂であればよい。これらは、リソグラフィーに使用される光源によって、適宜に選択される。

## 【0016】

例えば、KrFエキシマレーザーや電子線を光源とする場合には、エッチング耐性の高いp-ヒドロキシスチレンあるいはその誘導体を（共）重合した樹脂が好適に用いられる。このような樹脂は、当然ながら、酸によって脱離しアルカリ性の現像液に可溶となる官能基をその（共）重合体の構造中に有している。

## 【0017】

このような（共）重合体としては、具体的には、p-ヒドロキシスチレン単量体単位の水酸基やその他の単量体単位のカルボキシル基を、アセトキシ基、t-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、メチルアダマンチル基等により保護したものが好適である。

## 【0018】

光源がArFエキシマレーザーの場合は、その波長が短いため、上述したような樹脂はその光線透過率が低く使用できない。そのため光線透過率が高くエッチング耐性が比較的高い脂環式骨格を有する樹脂が好適に用いられる。このような樹脂としては、具体的には、特開平9-090637号公報、特開平10-207069号公報記載されているアクリル系樹脂、特開平10-207070号公報、特開平10-218941号公報に記載されているオレフィン系樹脂が挙げられる。

## 【0019】

ArFエキシマレーザーリソグラフィー用樹脂としては、脂環式骨格を有する単量体単位とラクトン骨格を有する単量体単位を含む樹脂が好ましく、特に脂環

式骨格を有する（メタ）アクリレート単量体単位とラクトン骨格を有する（メタ）アクリレート単量体単位を含む樹脂が好ましい。

## 【0020】

脂環式骨格を有する単量体単位は、樹脂およびその樹脂組成物に、透明性と高いドライエッチング耐性を付与できる。また、特に酸により脱離する保護基（脂環式基が直接保護基となっていてよい。）を含有するものは193 nmにおける高い感度を付与することができる。

## 【0021】

脂環式骨格を有する単量体単位としては、脂環式骨格をエステル部に含む（メタ）アクリル酸エステルが好ましい。例えば、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレート、およびこれらの単量体単位の脂環式環上にアルキル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基等の置換基を有する誘導体からなる群より選ばれるものが好ましい。具体的には、1-イソボニルメタクリレート、2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、シクロヘキシルメタクリレート、アダマンチルメタクリレート、トリシクロデカニルメタクリレート、ジシクロペンタジエニルメタクリレート等が挙げられる。脂環式骨格を有する単量体単位は、一種だけで、あるいは必要に応じて2種以上を組み合わせる用いることができる。

## 【0022】

また、ラクトン骨格を有する単量体単位は、樹脂およびその樹脂組成物に、基板に対する密着性を付与する。また、特に酸により脱離する保護基（ラクトン基が直接保護基となっていてよい。）を含有するものは193 nmにおける高い感度を付与することができる。

## 【0023】

ラクトン骨格を有する単量体単位としては、ラクトン骨格をエステル部に含む（メタ）アクリル酸エステルが好ましい。例えば、 $\delta$ -バレロラクトン環を有する（メタ）アクリレート、 $\gamma$ -ブチロラクトン環を有する（メタ）アクリレート、およびこれらの単量体のラクトン環上にアルキル基、カルボキシ基、ヒドロ

キシル基等の置換基を有する誘導体からなる群より選ばれるものが好ましい。具体的には、 $\beta$ -メタクリロイルオキシ- $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン、 $\beta$ -メタクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\beta$ -メタクリロイルオキシ- $\beta$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -メタクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、2-(1-メタクリロイルオキシ)エチル-4-ブタノリド、パントラクトンメタクリレート等が挙げられる。ラクトン骨格を有する単量体は、一種だけで、あるいは必要に応じて2種以上を組み合わせて用いることができる。

## 【0024】

本発明において用いられる酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂の重量平均分子量は、特に限定はされないが、ドライエッチング耐性およびレジスト形状を考慮すると、1,000以上が好ましく、レジスト溶剤に対する溶解性と解像度を考慮すると100,000以下が好ましい。

## 【0025】

酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂の製造方法は特に限定されないが、例えば、あらかじめ、単量体、重合開始剤を有機溶剤に溶解させた単量体溶液を一定温度に保持した有機溶剤中に滴下する、いわゆる滴下重合法が好適な製造方法として挙げることができる。

## 【0026】

この滴下重合法に用いられる有機溶剤としては、単量体混合物、重合開始剤および得られる共重合体のいずれも溶解できる溶剤が好ましく、例えば、1,4-ジオキサン、イソプロピルアルコール、アセトン、テトラヒドロフラン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。

## 【0027】

滴下重合法に用いられる重合開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物等が挙げられる。また、 $n$ -ブチルメルカプタン、 $n$ -オクチルメルカプタン等のメルカプタン類を連鎖移動剤として併用してもよい。

## 【0028】

滴下重合する際、重合温度は50～150℃の範囲が好ましく、滴下時間は6時間以上が好ましい。滴下が終了した後は、2時間程度その温度を保持して重合を完結させることが好ましい。

## 【0029】

次に、このように重合した共重合体溶液を、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等の良溶媒にて適当な溶液粘度に希釈した後、メタノール、水等の多量の貧溶媒中に滴下して析出させる。その後、その析出物を濾別、十分に乾燥することにより本発明に用いられるアクリル系共重合体を得ることができる。この再沈工程は、場合により不要であることもあるが、重合溶液中に残存する未反応の単量体、あるいは、重合開始剤等を取り除くために非常に有効である。これらの未反応物はそのまま残存しているとレジスト性能に悪影響を及ぼす可能性があるため、できれば取り除いた方が好ましい。

## 【0030】

このようにして得られた共重合体を用いて、光酸発生剤と共に溶剤に溶解させることにより、化学増幅型レジスト組成物（溶液）を得ることができる。

## 【0031】

ここで用いられる光酸発生剤については特に制限は無く、化学増幅型レジスト組成物の酸発生剤として使用可能なものの中から任意に選択することができる。具体的には、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、キノンジアジド化合物およびジアゾメタン化合物等が挙げられる。中でもオニウム塩化合物が好適であり、例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。具体例としては、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、(ヒドロキシフェニル)ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート等を挙げることができる。

## 【0032】

光酸発生剤は単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。光酸発生剤の使用量は選択された光酸発生剤の種類により適宜選定されるが、共重合体100重量部当たり、通常、0.1～20重量部、特に好ましくは0.5～10重量部である。この場合、光酸発生剤の使用量が0.1重量部未満では、露光により発生した酸の触媒作用による化学反応を十分に生起させることが困難となるおそれがあり、また20重量部を越えると組成物を塗布する際に塗布むらが生じたり、現像時にスカム等を発生するおそれがある。

## 【0033】

また、用いられる溶剤は、目的に応じて任意に選択されるが、共重合体および光酸発生剤の溶解性を考慮すると同時に、それ以外の理由、たとえば、塗膜の均一性、外観、あるいは安全性等を考慮して選択するのが好ましい。

## 【0034】

これらの条件を満たす溶剤としては、例えば、2-ペンタノン、2-ヘキサノン等の直鎖状ケトン類；シクロペンタノン、シクロヘキサノン等の環状ケトン類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のジエチレングリコールアルキルエーテル類；酢酸エチル、乳酸エチル等のエステル類；シクロヘキサノール、1-オクタノール等のアルコール類；炭酸エチレン、 $\gamma$ -ブチロラクトン等が挙げられる。これらの溶剤は、単独であるいは2種以上を混合して使用することができる。

## 【0035】

また、レジスト組成物（溶液）中に、必要に応じて、界面活性剤、増感剤、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤等の各種添加剤を配合してもよい。

【0036】

界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、ポリフロ－N o. 7 5（共栄社油脂化学工業製）、メガファックス F 1 7 3（大日本インキ化学工業製）、サーフロン S C - 1 0 5（旭硝子製）、L - 7 0 0 0 1（信越化学工業製）等が挙げられる。

【0037】

このようにして得られたレジスト組成物（溶液）を用いてレジストパターンを形成するには、スピコート等の公知の塗布手段により基板上に所定の厚さに塗布し、適宜乾燥処理を行った後、所定の光源により露光を行う。露光後、必要により露光後ベークを行ってから、アルカリ現像液により現像することにより、所定のパターンが得られる。

【0038】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。ここで「部」は、特に断りがない限り「重量部」を意味する。

【0039】

共重合体の物性の測定は、以下の方法を用いて行った。

【0040】

<重量平均分子量>

ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）により、ポリメタクリル酸メチル換算で求めた。溶剤には、クロロホルムを使用した。

【0041】

<共重合体の平均共重合組成（モル％）>

$^1\text{H}$ -NMRの測定により求めた。溶剤には、重クロロホルムを使用した。

【0042】

また、各レジストの評価は、以下の方法を用いて行った。

【0043】

## ＜感度＞

レジスト組成物溶液をシリコンウエハー上にスピコートしたのち、ホットプレートを用いて、120℃で60秒間プリベークを行い、膜厚0.5μmのレジスト膜を形成した。次いで、KrFエキシマレーザー露光機あるいはArFエキシマレーザー露光機を使用し、ライン／スペース＝1／1パターンのマスクを1／4に縮小露光した後、ホットプレートを用いて120℃で60秒間露光後ベークを行った。次いで、25℃の2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で60秒間現像し、純水で洗浄し、乾燥して、レジストパターンを形成した。ライン・アンド・スペースパターン（L／S＝1／1）を1／1の線幅に形成する露光量を感度として測定した。

【0044】

## ＜限界解像度＞

上記露光量で露光したときに解像されるレジストパターンの最小寸法（μm）を限界解像度とした。

【0045】

## ＜レジスト形状＞

レジスト断面形状を電子顕微鏡にて観察し、形状不良のものを「×」、形状良好で表面難溶化層の形成が抑制されているものを「○」、形状がより良好で膜減りも抑制されており断面が矩形に近いものを「◎」と評価した。

【0046】

また、0.12ミクロンのパターンにおけるレジスト上面と下面との線幅の差（DD）は次式により算出した。

$$DD(\%) = (\text{下面の線幅} - \text{上面の線幅}) / \text{下面の線幅} \times 100$$

【0047】

## （合成例1）

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたフラスコに、窒素雰囲気下で、1,4-ジオキサン20.0部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を80℃に上げた。2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン（略称：M



AdMA) 29.3部、p-ヒドロキシスチレン(略称:HS) 15.0部、1,4-ジオキサン 62.5部、アゾビスイソブチロニトリル 1.9部を混合した単量体溶液を一定速度で6時間かけて、フラスコ中に滴下し、その後、80℃の温度を2時間保持した。次いで、得られた反応溶液をテトラヒドロフランで約2倍に希釈し、約10倍量の水中に攪拌しながら滴下し、白色の析出物(共重合体A-1)の沈殿を得た。得られた沈殿を濾別し、減圧下60℃で約40時間乾燥した。

## 【0048】

ついで、得られた共重合体A-1の各物性を測定した。重量平均分子量は12,000、共重合組成比はMA dMA/HS=51/49モル%であった。

## 【0049】

## (合成例2)

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたフラスコに、窒素雰囲気下で、1,4-ジオキサン 20.0部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を80℃に上げた。2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン(略称:MA dMA) 29.3部、β-メタクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン(略称:HGBMA) 21.2部、1,4-ジオキサン 62.5部、アゾビスイソブチロニトリル 1.9部を混合した単量体溶液を一定速度で6時間かけて、フラスコ中に滴下し、その後、80℃の温度を2時間保持した。次いで、得られた反応溶液をテトラヒドロフランで約2倍に希釈し、約10倍量のメタノール中に攪拌しながら滴下し、白色の析出物(共重合体A-2)の沈殿を得た。得られた沈殿を濾別し、減圧下60℃で約40時間乾燥した。

## 【0050】

ついで、得られた共重合体A-2の各物性を測定した。重量平均分子量は11,000、共重合組成比はMA dMA/HGBMA=50/50モル%であった。

## 【0051】

## (実施例1～6および比較例1～4)

表1に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径0.1μmのメンブラ

ンフィルターでろ過し、レジスト組成物溶液を調整した。このレジスト組成物溶液のレジストパターンの評価結果を表2および表3に示した。

【0052】

この評価結果によれば、特定の塩基性物質を加えた実施例のレジスト組成物溶液は大きな感度低下が無く、解像度が向上し、レジスト形状も非常に良好であった。一方、比較例のレジスト組成物溶液は、感度低下が大きいだけでなく、解像度、レジスト形状ともに改良されていなかった。

【0053】

【表1】

	共重合体 (部)	光酸発生剤 (部)	塩基性物質 (注1)	溶剤(注2) (部)
実施例1	A-1(100)	B-1(2)	C-1(0.1)	500
実施例2	A-1(100)	B-1(2)	C-2(0.1)	500
実施例3	A-1(100)	B-1(2)	C-3(0.1)	500
実施例4	A-2(100)	B-1(2)	C-1(0.1)	500
実施例5	A-2(100)	B-1(2)	C-2(0.1)	500
実施例6	A-2(100)	B-1(2)	C-3(0.1)	500
比較例1	A-1(100)	B-1(2)	-	500
比較例2	A-2(100)	B-1(2)	-	500
比較例3	A-1(100)	B-1(2)	C-4(0.1)	500
比較例4	A-2(100)	B-1(2)	C-5(0.1)	500

注1：光酸発生剤に対するモル比

注2：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

B-1：トリフェニルスルホニウムトリフレート

C-1：N-イソプロピルメタクリルアミド

C-2：N-シクロヘキシルホルムアミド

C-3：N-シクロヘキシル-2-ピロリジノン

C-4：N-フェニルジエタノールアミン

C-5：2,6-ジイソプロピルアニリン

【0054】

【表2】

KrFエキシマレーザー露光での評価結果

	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	限界解像度 (μm)	レジスト形状
実施例 1	11.6	0.26	○
実施例 2	10.2	0.25	◎
実施例 3	13.5	0.25	◎
比較例 1	10.1	0.35	×
比較例 3	35.2	0.35	×

【0055】

【表3】

ArFエキシマレーザー露光での評価結果

	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	限界解像度 (μm)	レジスト形状	DD (%)
実施例 4	4.0	0.12	○	7
実施例 5	3.6	0.12	◎	4
実施例 6	4.5	0.12	◎	4
比較例 2	3.6	0.16	×	16
比較例 4	25.6	0.17	×	25

【0056】

## 【発明の効果】

本発明の化学増幅型レジスト組成物は、感度が高く、解像度が高く、レジスト形状が良好である。このレジスト組成物を用いてリソグラフィーを行うと、微細なレジストパターンを高精度で安定して形成することができる。本発明の化学増幅型レジスト組成物は、DUVエキシマレーザーリソグラフィーや電子線リソグラフィー等に有用であり、特にArFエキシマレーザーを用いる微細加工に好適である。

【書類名】 要約書

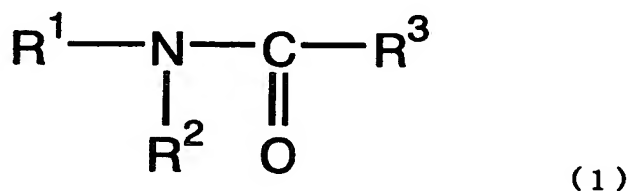
【要約】

【課題】 DUVエキシマレーザーリソグラフィーあるいは電子線リソグラフィーに用いた場合に、高い感度および解像度で良好なレジスト形状が得られる化学増幅型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂、光酸発生剤および式

(1) で表わされるアミド化合物を含む化学増幅型レジスト組成物。

【化1】



( $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は、水素または炭素数1から30のアルキル基を示す。また、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ の少なくとも2つは結合して環状骨格を形成してもよい。)

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006035]

1. 変更新月日 1998年4月23日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都港区港南一丁目6番41号

氏 名 三菱レイヨン株式会社

